

(54) HYDROGEN OCCLUDING ALLOY

(11) 61-250135 (A) (43) 7.11.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-87604 (22) 25.4.1985
 (71) NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD (72) YASUAKI OSUMI(3)
 (51) Int. Cl.⁴ C22C14/00, C01B3/00, C22C27/02, C22C27/06

PURPOSE: To minimize a difference between hydrogen-occluding pressure and hydrogen-releasing pressure and to effectively utilize heat of hydrogenation as well as hydrogen-occluding capacity by blending proper amounts of Co, Cu, Nb, rare earth elements and Zr with a Ti-Cr-V alloy having a specific composition.

CONSTITUTION: A hydrogen occluding alloy has an atomic composition ratio represented by a rational formula $Ti_kCr_{2-l}V_mA_n$, where A is ≥ 1 element among Co, Cu, Nb, rare earth elements and Zr; $0.8 \leq k \leq 1.4$; $0 < l < 2$; $0 < m \leq 2$; $0 < n \leq 0.2$; $2.0 \leq 2-l+m+n \leq 2.2$; $A=m+n$; and $m \geq n$. This alloy can be easily activated and has high hydrogen occluding and releasing velocities equal to those of conventional alloys. Moreover, no deterioration of the alloy itself can be seen even after subjected to repeated occlusion and release.

(54) TITANIUM-TYPE HYDROGEN OCCLUDING ALLOY

(11) 61-250136 (A) (43) 7.11.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-87605 (22) 25.4.1985
 (71) NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD (72) YASUAKI OSUMI(3)
 (51) Int. Cl.⁴ C22C14/00, C01B3/00

PURPOSE: To increase the amount of hydrogen occlusion and to facilitate activation by blending proper amounts of Nb, rare earth elements, or further Zr and V with a Ti-Fe-Mn alloy having a specific composition.

CONSTITUTION: A Ti-type hydrogen occluding alloy has a composition represented by a rational formula $Ti_{1+k}Fe_{1-l}Mn/Dn$ or $Ti_{1+k}Fe_{1-l}Mn/Am$ or $Ti_{1+k}Fe_{1-l}Mn/AmDn$, where $0 < k \leq 0.3$; $0 < l \leq 0.3$; $0 < n \leq 0.1$; $k > n$; $0 < m \leq 0.1$; A is ≥ 1 element among Nb and rare earths; and D is Zr and/or V. This alloy is manufactured by arc melting or another method. The Ti-type hydrogen occluding alloy having the above composition has high hydrogen occluding and releasing velocities equal to those of conventional alloys and no deterioration of the alloy itself can be seen even after subjected to repeated occlusion and release and, moreover, alloy cost is relatively low.

(54) TITANIUM ALLOY EXCELLING IN CORROSION RESISTANCE

(11) 61-250137 (A) (43) 7.11.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-89833 (22) 25.4.1985
 (71) SUMITOMO METAL IND LTD (72) HIDEAKI YUKI(2)
 (51) Int. Cl.⁴ C22C14/00

PURPOSE: To provide excellent corrosion resistance free from the influence of environment by incorporating limited amounts of Nb and Ni to a Ti base.

CONSTITUTION: The alloy has a composition consisting of, by weight, 1.0~50.0% Nb, 0.1~5.0% Ni and the balance essentially Ti and containing, if necessary, 0.1~5.0% Mo. In this way, when the Ti alloy is constituted by incorporating Nb as essential component and further adding Ni or Ni and Mo, it shows excellent corrosion resistance in a nonoxidizing acid solution and also shows sufficient corrosion resistance even in an oxidizing acid solution such as nitric acid, etc. Moreover, on further incorporation of 0.05~0.60% O into this alloy, the formation of Nb oxide passive film on the alloy surface can be stabilized to a greater extent.

(11)Publication number : 61-250135
(43)Date of publication of application : 07.11.1986

(51)Int.Cl.	C22C 14/00
	C01B 3/00
	C22C 27/02
	C22C 27/06

(21)Application number : **60-087604** (71)Applicant : **NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD**
(22)Date of filing : **25.04.1985** (72)Inventor : **OSUMI YASUAKI**
EBATO KAZUO
TAMURA KEIJI
YOSHIDA HIROSHI

(57)Abstract:

PURPOSE: To minimize a difference between hydrogen-occluding pressure and hydrogen-releasing pressure and to effectively utilize heat of hydrogenation as well as hydrogen-occluding capacity by blending proper amounts of Co, Cu, Nb, rare earth elements and Zr with a Ti-Cr-V alloy having a specific composition.

CONSTITUTION: A hydrogen occluding alloy has an atomic composition ratio represented by a rational formula $\text{TikCr}_2\text{-lVmA}_n$: where A is ≥ 1 element among Co, Cu, Nb, rare earth elements and Zr; $0.8 \leq k \leq 1.4$; $0 < l < 2$; $0 < m \leq 2$; $0 < n \leq 0.2$; $2.0 \leq 2-l+m+n \leq 2.2$; $A=m+n$; and $m \geq n$. This alloy can be easily activated and has high hydrogen occluding and releasing velocities equal to those of conventional alloys. Moreover, no deterioration of the alloy itself can be seen even after subjected to repeated occlusion and release.

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

文献 2

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 昭61-250135

⑦ Int.Cl. ³	⑧ 識別記号	⑨ 庁内整理番号	⑩ 公開 昭和61年(1986)11月7日
C 22 C 14/00		6411-4K	
C 01 B 3/00		6750-4G	
C 22 C 27/02	1 0 1	6411-4K	
27/06		6411-4K	審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑪ 発明の名称 水素吸蔵合金

⑫ 特 願 昭60-87604

⑬ 出 願 昭60(1985)4月25日

⑭ 発 明 者	大 角 泰 雄	厚木市飯山2116-21
⑮ 発 明 者	江 波 戸 和 男	横浜市区もえぎ野10-63
⑯ 発 明 者	田 村 敏 二	川崎市川崎区出来野1-9 出来野アパート103号
⑰ 発 明 者	吉 田 裕 志	市川市二俣678-22-103
⑱ 出 願 人	日本冶金工業株式会社	東京都中央区京橋一丁目15番1号
⑲ 代 理 人	弁理士 村田 政治	外1名

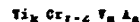
明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵合金

2. 特許請求の範囲

- 1 原子組成比が下記の示性式で示される水素吸蔵合金。



但し、式中

Aはコバルト、銅、ニオブ、亜鉛元素、
 Zr 、 Co 、 W 、 Mn の中から選ばれるいずれか少
 くとも1種の元素であり、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、
 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $0 < x \leq 0.2$ 、
 $2.0 \leq 2-x+y+z \leq 3.2$ である。

- 2 $4-x+y+z \geq 0$ である特許請求の範囲
 外：(記載の合金)。

- 3 $x=y=z \geq 0$ である特許請求の範囲外：
 (記載の合金)。

3. 発明の好適な実施例

(金属上の利用分野)

本発明は水素吸蔵合金に関し、特に温度プラ
 ントからの排熱として十分存在し得る利用温度範
 囲 100～250℃、水素圧力 1～30 気圧で金属水
 素化合物を形成し、その水素の吸蔵圧と放出圧の差、
 即ちヒステリシスの極めて小さい有用な水素吸
 蔵合金に関するものである。

(従来の技術)

水素は原料が水で実質的な制約がないこと、リ
 ーンであること、製造・貯蔵が可能であること、
 自然の循環を乱さないことから化石燃料に代る所
 しいエネルギー源として注目されている。

しかし、水素は室温において固体であり、かつ
 液化温度が極めて低いため、これを貯蔵する技術
 の開発が従来大きな課題となっていた。上記課題
 を解決する一つの方法として水素を金属水素化合
 物の形で貯蔵する方法が注目されている。この方法
 は、150 気圧の市販水素ボンベの2割以下の容積、
 あるいは液体水素の8割以下の容積で同量の水
 素を貯蔵することができるため、容器がコンパ
 クトとなり、安全性や取扱い易さの面で極めて優れ

特開2001-250135(2)

ている。

さて、水を金属水素化物の形で吸蔵し、次に放出するに達した材料が水素吸蔵合金であり、かかる合金の水素吸蔵・放出の可逆反応に伴う反応熱の発生または吸収を利用して蓄熱装置、ヒートポンプ、熱エネルギー-機械エネルギー変換装置などの装置を応用システムの構築が期待されている。

かかる水素吸蔵材料として要求される性質としては、

- 1) 安価であり、資源的に豊富であること。
- 2) 毒性化が容易で、水素吸蔵量が大きいこと。
- 3) 使用温度において好適な水素吸蔵・放出平衡圧を呈示し、吸蔵圧と放出圧との差であるヒステリシスが小さいこと。
- 4) 水素吸蔵・放出反応が可逆的であり、その速度が大きいこと。

ところで、従来の金属または水素吸蔵合金の中で高価領域で利用され、水素吸蔵量が多いことで

知られているものとしては、マグネシウム系合金がある。また特公開59-38293号により、高価領域で利用できる新規なチタン系水素吸蔵合金が提案されている。前記特公開59-38293号記載の合金は、一般式が $Ti_xCr_{1-x}V_y$ で示されるチタン-クロム-バナジウム系水素吸蔵合金であり、式中 x, y はそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.4$ および $0 < y < 2$ である。この合金は水素吸蔵・放出の温度範囲100～250℃、水素圧力1～40気圧で金属水素化物を形成し、水素吸蔵量が比較的大きいという特性を有する合金である。

〔発明が解決しようとする課題〕

前記マグネシウム系合金としてマグネシウム-ニッケル系合金、マグネシウム-銅系合金が知られており、これらの合金は脆性しやすく、このため反応速度の低下が見られるなどの欠点があり、実用上大なる問題を招いていた。また前記特公開59-38293号記載の合金は熱膨張率として利用する水素吸蔵合金の最も重要な特性である吸蔵圧と放出圧との差、即ちヒステリシスが極めて大

きいという問題がいぜんとして残されていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、前記合金の有する特性をさらに向上させ、合金の使用温度範囲100～250℃、水素圧力1～20気圧で金属水素化物を形成し、その水素吸蔵圧と放出圧との差であるヒステリシスを小さくした合金を提供することを目的とするものであり、特許請求の範囲記載の合金を提供することによって前記目的を達成することができる。すなわち本発明合金は、示性式が $Ti_xCr_{1-x}V_yA_z$ で示されることを特徴とする水素吸蔵合金であり、式中 x はコバルト、銅、ニオブ、亜鉛、鉛、ジロコウムのなかから選ばれたいずれか少くとも1種の元素を指し、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $0 < x \leq 0.2$ であり、 $2.0 \leq z < 3.0$ 、 $0 < z \leq 3.2$ を満足するものである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明合金は、前記特公開59-38293号記載の合金 $Ti_xCr_{1-x}V_y$ 中の Ti, Cr, V のうちいずれか1種を前述の A なる元素で置換するからしくは

合金全体に置換量加えて水素吸蔵合金の特性変化の推移を研究したところ、全く予期反して水素吸蔵圧と放出圧との差であるヒステリシスを大幅に減少することを所望に見出して本発明を完成した。

次に本発明合金において、成分組成を限定する理由を説明する。

本発明合金において、 x が1.4より大きいと熱力学的に不安定化が容易しやすく、高温にさらないと解離しない TiH_2 が生成するため、吸蔵水素の放出が困難となり、高温にするか、もしくは減圧あるいは真空下での加熱によらなければ円滑な水素放出が達成できなくなり、 x が0.8より小さいと脆性化が極めて顕著となるので、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ の範囲内にする必要がある。また $4 \leq y \leq 6$ がそれぞれ2以上のときは吸蔵した水素が殆んど放出されなくなるので、それぞれ $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ にする必要がある。 z が0.2より大きいと水素吸蔵量が減少し、さらに水素吸蔵・放出曲線におけるプラトー域が顕著になつたり、ヒステリ

特開昭61-250135(3)

シスが大きくなる傾向が現われるので $0 < a \leq 0.2$ とする必要がある。

次に $2.0 \leq 2 - a + b + c \leq 2.2$ の範囲内にする必要がある理由を説明する。

前記 $(2 - a + b + c)$ が 2.0 未満のときには、融液された本合金の放出が困難となり、高圧にするかもしくは真空中あるいは真空中での加熱によりなれば同様な本合金の放出が困難でなくなり、一方 $(2 - a + b + c)$ が 2.2 より大きいと、活性化が極めて困難になるので $2.0 \leq 2 - a + b + c \leq 2.2$ とする必要がある。

本発明合金において、 $a = b + c$ かつ $b \geq c$ のときには、前記特公昭59-38293号記載の合金である $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_2$ の Cr 及び/又は V の一部が A なる金属によって置換され、かつ V の原子数に A の原子数が等しいか、もしくは少ない場合の合金であり、以下の実施例中第1実施例は、第2実施例は10に示すようにヒステリシスが小さくなる。

また本発明合金において、 $a = b, c = 0$

低圧であり、ヒステリシスは約18気圧もある。ヒステリシスが大きいことは、本合金の融液・放出操作をするために、本合金を融液合金もしくは金属本合金物をより大きな過圧で加熱、冷却するか、あるいは大きな圧力で本合金を加圧、減圧しなければならず、本合金の融液能力、本合金の反応能力を著しく利用することができない。

前記 A なる金属の存在により、本発明合金の140℃における本合金の融液と放出圧の差、即ちヒステリシスは、例えば A がニッケルの $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.17}Ni_{0.01}$ では約5.5気圧、A が銅の $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.17}Cu_{0.01}$ では約6気圧であり、ニッケル・銅が置換されない従来の合金に比べてヒステリシスが約1/3以下に減少した。

本発明の $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_2$ に A なる金属を置換および/または添加した合金は、 $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_2$ に比べて、本合金の放出は殆んど硬化することなく、本合金の融液のみを低減してヒステリシスを小さくするため特に有益である。金属 A の量の詳細は明確ではないが、金属 A の量が多くなると合金の本合金の融液

$a \leq 0.2$ のときには、 $2.0 < 2 - a + b + c \leq 2.2$ すなわち $2.0 < 2 + b + c \leq 2.2$ となり、以下の実施例の第1実施例1〜3、第2実施例4〜9に示すようにヒステリシスが小さくなる。

ところで、本発明合金において、A なる金属が $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_2$ 合金の Cr 及び/又は V の一部と置換する場合はバナジウムと同様にチタンおよびクロムと TiCr₂ 型の六方晶を形成する金属化合物となる。また、前記 A なる金属が $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_2$ 合金に添加される場合は、その詳細は不明であるが、添加量が少量の場合は、本質的には TiCr₂ 型の金属化合物である。上記2つの典型的な例のほか、前記 A なる金属が $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_2$ の一部と置換している場合と、この合金に添加されている場合の両方に属する状態も当然に存在する。

ところで、前記特公昭59-38293号記載の $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_2$ で示される合金では本合金の融液と放出圧の差、即ちヒステリシスが著しく大きくなる。例えば、 $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$ の組成の合金では、本合金の融液が150℃で約22気圧、本合金の放出圧が約4

気圧で、融液・放出圧が全体的にやや低くなる。しかしながら、六方晶の結晶形を有する合金では金属 A 単独での本合金の融液は現出しないため特に問題はない。従って、六方晶形を維持するため、 $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$ 合金において a は $0 < a \leq 0.2$ と設定されるのである。

次に本発明合金の製造方法を述べる。

本発明合金を製造するには従来知られているチタン多元素本合金の製造方法によることができるが、アーチ融液法によることは最も好適である。次にアーチ融液法による本発明合金の製造方法を述べると、Ti, Cr, V および金属 A の元素をそれぞれ秤量して混合した後、任意の形状にプレス成形し、この成形体をアーチ融液炉に投入して不活性雰囲気中で加熱融液し、炉内で融液を冷却して凝固した後炉外に取出す。この取出した合金を均質化するためこの合金を真空中にすることである容器内に投入し 10^{-3} Torr 以下の真空中雰囲気中で1000〜1100℃、8時間以上炉中に保持した後、真空中で炉外に取出し冷却す

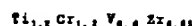
特開昭61-250135 (4)

るか、または真空容器を水中に投入して冷却する。その合金の凝固点を拡大して水素吸蔵能力を高めるため、微細して粒状にする。

次に本発明を実施例について説明する。

実施例 1

市販の Ti, Cr, V, Zr を高純度取り、これらを真空中アーク溶融炉の真鍮メソッド内に投入し、炉内を 99.99% Ar 雰囲気とした後約 2000℃ に加熱溶融して約 40g の下記の原子数組成のボタン状合金 4 個をそれぞれ製造した。



各ボタン状試料をそれぞれ石英管内に投入し、ロータリーポンプを用いて 10^{-2} Torr の真空中で加熱炉内で 1100℃、8 時間保持した後、試料を真空中の水中に投入して急冷する均質化処理を施した。その後、100ノブンスで磨削して、水素の吸蔵・放出特性を調べた。

を溶解し、バルブ 14、22 を開いてリザーバー 16 と反応器 10 内を真空にした後バルブ 14、22 を閉じる。バルブ 18 を開いてリザーバー 16 に数気圧の水素を導入し、バルブ 18 を閉じ、その圧力 P_{01} と等温気温度 T_1 を測定する。次いでバルブ 14 を開き、リザーバー内の水素を反応器 10 へ導入し、試料が水素を吸蔵して平衡圧になつたときの圧力 P_{02} を測定する。バルブ 14 を閉じバルブ 18 を開いてリザーバー 16 内の水素圧を数気圧増加させ、バルブ 18 を閉じその圧力 P_{03} と等温気温度 T_2 を測定する。バルブ 14 を開いて反応器 10 に新たな水素を導入し、試料がもともと水素を吸蔵して平衡圧になつたときの圧力 P_{02} を測定する。この操作を P_{0n} (n は繰り返し回数) がおよそ 40 気圧になるまで繰り返す。 n 回目の水素吸蔵量は次の要領で算出される。

圧力 P 、体積 V 、水素ガスの絶対温度 T 、水素ガスのモル数 N 、気体定数 R 、理想気体から実在水素ガスへの修正係数 z (圧力、温度の関数) とすると、

合金の活性化および水素の吸蔵・放出量の測定方法を図 1 に示す原理図について説明する。

ステンレス製水素吸蔵・放出反応器 10 は、前記特開した 10.6x の水素吸蔵合金試料 12 が収納されており、前記反応器 10 はバルブ 14 を経てリザーバー 16 に連絡されている。リザーバー 16 はバルブ 18 を経て水素ボンベ 20 に、またバルブ 22 を経てロータリー真空ポンプ 24 に連絡されている。バルブ 14 とリザーバー 16 との間に圧力変換器 26、デジタル圧力指示計 28 が配設されている。

反応器 10 を真空ポンプ 24 に接続して 10^{-2} Torr の真空中 140℃ で加熱した。次に反応器 10 を常温水で冷却しながら温度 99.999℃、圧力 30 気圧の水素を器内に導入して水素の吸蔵を開始させた。水素の吸蔵が終了した後、再び 140℃ で真空加熱した後常温水で冷却しながら、水素加圧する操作を活性化が完了するまで繰り返した。

次に水素吸蔵・放出量を以下の如く測定した。

反応器 10 を 140℃ に保持した後真空ポンプ 24

$$PV = NZRT \quad (1)$$

の関係がある。これを利用して、 n 回目のリザーバーの水素圧 P_{0n} 、 P_{0n} と反応器の水素圧 $P_{0(n+1)}$ 、 P_{0n} およびそれぞれの測定時の等温気温度 T_n 、 T_{n+1} 、反応器の体積 V_r (413 cc) から n 回目の吸蔵水素量を求めることができる。

リザーバー 16 に P_{0n} の圧力を導入した後反応器 10 (内部空間容積 V_r) とリザーバー 16 (内容積 V_r) の中にある水素ガス N_n モルは式 (2) となる。

$$N_n = \frac{1}{R} \left(\frac{P_{0n}(n+1)V_r}{z(P_{0n}(n+1))T_r} + \frac{P_{0n}V_r}{z(P_{0n}, T_n)V_n} \right) \quad (2)$$

次にバルブ 14 を開き、合金試料 12 が新たな水素 ΔN_n モル (N_n 分子数) を吸蔵して平衡圧 P_{0n} に達したとき、上記 N_n モルの水素量は反応器 10 とリザーバー 16 の中で次の通りに存在している。

$$N_n = \frac{P_{0n}}{R} \left(\frac{V_r}{z(P_{0n}, T_r)T_r} + \frac{V_r}{z(P_{0n}, T_{n+1})T_{n+1}} \right) + \Delta N_n \quad (3)$$

式(4)を用いて各組の水素放出量を算出し、水素平衡圧と合金の水素吸蔵量との関係を得ることが出来る。水素放出量の測定はリザーバー14と反応器10がほぼ40気圧の平衡水素圧になつた時から開始する。バルブ14を開じ、バルブ22を開き、リザーバー14内の水素圧を反応器10内に減圧してバルブ22を閉じる。圧力と平衡面積を測定する。次いでバルブ14を開き反応器10内の水素をリザーバー14に導入し、合金試料に吸蔵された水素を一部放出させ、平衡になつた圧力を測定する。この操作を反応器10が真空になるまで繰り返す。水素放出量の測定は上記吸蔵の場合の逆の方法に準ずる。水素放出における水素平衡圧

$$\Delta H_2 = \frac{1}{R} \left(\frac{P_{H_2}}{2(P_{H_2}, T_H) \cdot T_H} - \frac{P_{H_2}}{2(P_{H_2}, T) \cdot T} \right) \cdot V_H - \left(\frac{P_{H_2}}{2(P_{H_2}, T_H) \cdot T_H} - \frac{P_{H_2}}{2(P_{H_2}, T) \cdot T} \right) \cdot \frac{V_H}{T_H} \quad (4)$$

と合金の水素放出量との関係を得ることが出来る。このようにして毎組における平衡水素圧-組成の関係求めて、その結果を図1表に示す。同表中試料No.5は公知組成材料(特公第59-38293号記載の合金)であり、この試料に対応する本発明合金はNo.1, 2, 3, 4である。また、1例として試料No.1の平衡水素圧-組成等価線を図2図に示す。図2図で示したのは、Ti_{1.5}Cr_{1.5}V_{0.5}の組成を有する比較材料の合金の平衡水素圧-組成等価線である。図1表および図2図から明らかにより、本発明合金は比較材料に比べてヒステリシスが大幅に改善されている。又比較材料に比べて、水素放出圧は殆んど低くなく、水素吸蔵圧が低減しているため、比較材料の圧力特性から大きくずれることがないから、金属水素化物反応促進の効果が期待出来る。尚、比較材料では低圧化にはより高圧の水素加圧が必要である。

実施例61-250135(5)

と合金の水素放出量との関係を得ることが出来る。

このようにして毎組における平衡水素圧-組成の関係求めて、その結果を図1表に示す。同表中試料No.5は公知組成材料(特公第59-38293号記載の合金)であり、この試料に対応する本発明合金はNo.1, 2, 3, 4である。また、1例として試料No.1の平衡水素圧-組成等価線を図2図に示す。図2図で示したのは、Ti_{1.5}Cr_{1.5}V_{0.5}の組成を有する比較材料の合金の平衡水素圧-組成等価線である。図1表および図2図から明らかにより、本発明合金は比較材料に比べてヒステリシスが大幅に改善されている。又比較材料に比べて、水素放出圧は殆んど低くなく、水素吸蔵圧が低減しているため、比較材料の圧力特性から大きくずれることがないから、金属水素化物反応促進の効果が期待出来る。尚、比較材料では低圧化にはより高圧の水素加圧が必要である。

試料No.	合金組成 (原子数比)	水素吸蔵量 (重量%)	水素平衡圧 Pa		水素放出圧 Pa		水素放出量 (重量%)		ヒステリシス 圧
			平衡	測定	平衡	測定	平衡	測定	
1	Ti _{1.5} Cr _{1.5} V _{0.5} Zr _{0.5}	1.7	140	9.0	140	3.0	1.10	1.10	1.54
2	Ti _{1.5} Cr _{1.5} V _{0.5} Zr _{0.5}	1.7	140	5.2	140	1.9	0.99	0.99	
3	Ti _{1.5} Cr _{1.5} V _{0.5} Zr _{0.5}	1.8	140	3.6	140	1.6	0.80	0.80	
4	Ti _{1.5} Cr _{1.5} V _{0.5} Zr _{0.5}	1.7	140	9.0	140	3.5	0.94	0.94	
5	Ti _{1.5} Cr _{1.5} V _{0.5}	2.2	150	22.0	150	4.2			

実施例2

市販のTi, Cr, V, Co, Cu, La, Nbを適量秤取し、実施例1と同じ方法で下記の原子数組成の合金を調製した。



このようにして得られたボロン添加材料をロータリーポンプにより10⁻² Torrの真空下で1100℃、8時間保持後、真水の中に投入して急冷する均質化処理を施し、次いで-100℃に冷却して活性化処理を行つた。次に140℃における水素吸蔵・放出量を実施例1と同じ方法で測定し、組成にかける平衡水素圧-組成の関係求めた。これらの結果を図2表に示す。同表中の試料No.1は公知組成材料(特公第59-38293号記載の合金)であり、この試料に対応する本発明合金はNo.6, 7, 8, 9, 10である。また、1例として試料No.

特開2006-250135 (B)

8の平衡水素圧-温度等価図を図1に示す。点線で示したのは、 $Ti_{1.2}Cr_{1.3}V_{0.5}$ の組成を有する比較材の合金の平衡水素圧-温度等価図である。第2図および第3図から明らかのように、本発明合金は比較材に比べてヒステリシスが大幅に改善されている。又比較材に比べて、水素放出圧は殆んど変化なく、水素吸蔵圧が低減しているため、比較材の圧力特性から大きくずれることがないから、金属水素化物反応装置の設計に有利である。尚、比較材では、活性化にはより高圧の水素加压が必要である。

表 2

試料	合 成 成 分 (原子数比)	水素吸蔵量 (重量%)	水素吸蔵圧 Pa	水素放出圧 Pa	ヒステリシス 圧	ヒステリシス 率 P_d/P_a
6	$Ti_{1.2}Cr_{1.3}V_{0.5}O_{0.15}$	1.6	140 15.0	140 6.0	0.92	0.92
7	$Ti_{1.2}Cr_{1.3}V_{0.5}O_{0.15}$	1.7	140 13.0	140 5.0	0.95	0.95
8	$Ti_{1.2}Cr_{1.3}V_{0.5}La_{0.05}$	2.0	140 10.0	140 3.0	1.19	1.19
9	$Ti_{1.2}Cr_{1.3}V_{0.5}Nb_{0.05}$	1.8	140 13.0	140 3.6	1.38	1.38
10	$Ti_{1.2}Cr_{1.3}V_{0.5}La_{0.05}$	2.0	140 10.0	140 3.5	1.03	1.03
11	$Ti_{1.2}Cr_{1.3}V_{0.5}$	2.2	150 22.0	150 4.2	1.64	1.64

(本発明の効果)

本発明合金は上述の特性を有することから、本発明合金を使用することにより下記の如き効果を挙げることができる。

① 平衡水素圧は、100～250℃の温度範囲内で、1～3.0気圧の範囲にあるので取り扱い易く、産業プラントからの工機誘致を利用することができる。

② 水素の吸蔵圧と放出圧の差、即ちヒステリシスが従来合金に比べ小さいので、水素吸蔵能力や水素化反応を有効に利用することができる。

③ 活性化は140℃以下の真空脱気、3.0気圧以下の水素加压により容易に行うことができ、従来合金に比べ活性化の温度、水素圧を低減することができる。

④ 水素の吸蔵・放出速度は大きく、従来合金と同等である。

⑤ 水素の吸蔵・放出を何回繰り返しても合金自体の劣化は実質的に認められない。

⑥ 酸素、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不

純ガスによる影響は少ない。

本発明合金は、以上の通り水素吸蔵材料として要求される特性を殆んど具備しており、特に平衡水素圧のヒステリシス、活性化の温度、水素圧は、従来の水素吸蔵合金に比べ大幅に改善されている。本発明合金は、活性化が極めて容易で大量の水素を蓄積・放出でき、且つヒステリシスが小さく、水素の吸蔵・放出反応が100～250℃の温度範囲、水素圧力1～3.0気圧で完全に可逆的に行なわれるなど、水素吸蔵用合金として数々の優れた特性を有している。従つて、本発明合金は、水素貯蔵材料としての用途、水素吸蔵・放出反応に伴う反応熱を利用する動機、燃焼などの熱貯蔵システムや熱を機械エネルギーに変換して利用するコンプレッサなどのエネルギー変換システム応用分野への用途などに卓越した効果を発揮する。

1. 図面の簡単な説明

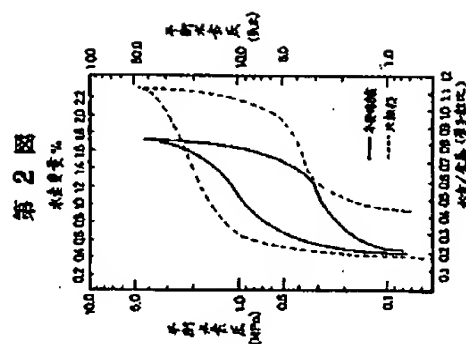
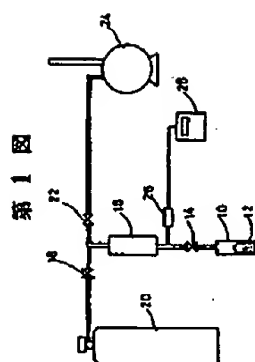
第1図は本発明合金の活性化並びに水素の吸蔵・放出量の測定方法の概略図、第2図は本発明合金1の合金と比較材の合金の平衡水素圧-温度等

特開明61-250135 (7)

図面、第3図は本発明合金2の合金と比較材の合金の平衡水素圧-組成等価図である。

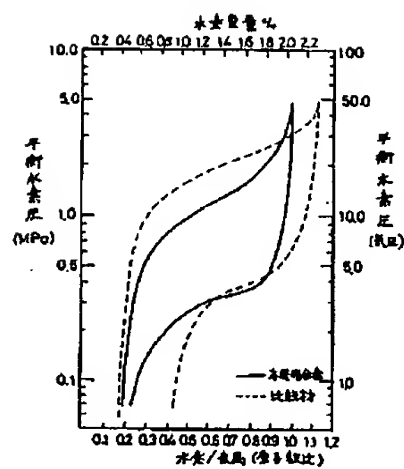
10-反応器、12-水素吸蔵合金試料、14-バルブ、16-リザーバー、18-バルブ、20-水素ポンプ、22-バルブ、24-ロータリー真空ポンプ、26-圧力検出器、28-デジタル圧力指示器。

特許出願人 日本冶金工業株式会社
代理人 弁理士 村田 政 治
同 弁理士 豊 野 拓 也



特開61-250135 (B)

第 3 図



文献 3

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平6-158194
(43)【公開日】平成6年(1994)6月7日
(54)【発明の名称】水素吸蔵合金材料
(51)【国際特許分類第5版】

C22C	1/00	C
B22F	7/02	
C01B	3/00	B
C22C	14/00	A

【審査請求】未請求**【請求項の数】1****【全頁数】6****(21)【出願番号】**特願平4-312051**(22)【出願日】**平成4年(1992)11月20日**(71)【出願人】****【識別番号】**0000003207**【氏名又は名称】**トヨタ自動車株式会社**【住所又は居所】**愛知県豊田市トヨタ町1番地**(72)【発明者】****【氏名】**近藤 拓也**【住所又は居所】**愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内**(74)【代理人】****【弁理士】****【氏名又は名称】**青木 朗(外4名)

(57)【要約】

【目的】水素の吸収・放出を可逆的に行う水素吸蔵合金粉末を炭素・黒鉛で固めた水素吸蔵合金材料に関し、熱伝導率および水素吸収・放出速度を従来よりも高め、かつ水素吸蔵合金粉末を炭素体で被覆すると同時に所望の形状に造形した水素吸蔵合金粉末成形体を提供する。

【構成】30~40体積%の水素吸蔵合金粉末1と、該水素吸蔵合金粉末を取り囲んでいる20~30体積%の炭素・黒鉛の海綿状多孔質体2と、該海綿状多孔質体に生じる30~50体積%の空隙3とからなるように水素吸蔵合金材料を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 30~40体積%の水素吸蔵合金粉末(1)と、該水素吸蔵合金粉末を取り囲んでいる20~30体積%の炭素・黒鉛の海綿状多孔質体(2)と、該海綿状多孔質体に生じる30~50体積%の空隙(3)とからなることを特徴とする水素吸蔵合金材料。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素の吸収・放出を可逆的に行う水素吸蔵合金に関し、より詳しくは、水素吸蔵合金粉末を炭素・黒鉛で固めた水素吸蔵合金材料に関する。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金は、水素(H_2)ガスと一緒に低温または高圧雰囲気になると金属水素化物を生成して水素を吸収し、かつ発熱し、逆に、金属水素化物を高圧または高圧雰囲気になると、水素を放出(分離)する。このような水素吸蔵合金の研究、開発が進められ、水素貯蔵用タンク、ヒートポンプ、ニッケル-水素電池などの利用が図られている。

【0003】しかしながら、水素吸蔵合金においては、雰囲気からの表面への汚染による水素吸収・放出能力の低下、および水素吸収・放出サイクルの繰返しによる格子膨張・収縮に起因した微粉化によって特性利用装置の機能が著しく低下してしまう。また、熱伝導性に劣るために、熱媒体として利用する場合には、単独での使用は難しい。そこで、これらの欠点を少しでも改善するように、水素吸蔵合金粉末の表面に気相堆積法によって炭素堆積物を形成することが考えられた(例えば、特開平1-96301号公報参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような水素吸蔵合金粉末に炭素堆積物を形成する方法には、以下の問題がある。まず、気相堆積法で炭素体を表面に形成した水素吸蔵合金粉末は、それぞれ一個ずつ(粒子毎に)独立している。したがって、これら粉体としてばらばらであり、集合体としての形状を有していないし、粘結材の添加がなければ、粘土のように造形できない。ある量の水素吸蔵合金粉末をある形状の空間に収めるためには、その形状の容器に該粉末を装填することになる。さらに、水素吸蔵合金は水素を吸収・放出することにより、堆積が約20%も膨張・収縮するので、容器は体積変動を吸収するかあるいは体積変動に耐えるような工夫がなされている。

【0005】また、水素吸蔵合金に水素を吸収・放出させるためには、該合金を冷却・加熱しなければならない。そこで、水素吸蔵合金粉末を収容した容器に、冷却・加熱のための機構(熱媒体用パイプ、放熱・吸熱用ファンなど)を設ける必要がある。このような機構を備えると、容器重量は重くなってしまう。例えば、定置式水素貯蔵用容器の場合に、水素貯蔵量 $50Nm^3$ 用の容器は数十kgから数百kgとなると言われている。

【0006】さらに、表面への炭素堆積処理していない水素吸蔵合金粉末を容器に充填した場合の該粉末の熱伝導率は $1\sim 3W/mK$ 程度であり、アルミナセラミックス(熱伝導率:約 $30W/mK$)や、銅(熱伝導率:約 $300W/mK$)、アルミニウム(熱伝導率:約 $150W/mK$)の金属などよりもかなり低い。上述の提案のように表面に炭素体を堆積した水素吸蔵合金粉末であれば、炭素体の熱伝導率(約 $100\sim 150W/mK$)によって粉体の熱伝導率はかなり高められるものの、粉末間は単に接触しているだけであり、充填した水素吸蔵合金粉末の熱伝導率は $10\sim 30W/mK$ とまだ低い。このために、この場合の水素の吸収・放出速度は水素吸蔵合金粉末充填体の熱伝導により律速される。

【0007】本発明の目的は、上述した問題点を考慮して、水素吸蔵合金粉末を炭素体で被覆すると同時に所望の形状に造形した水素吸蔵合金粉末成形体を提供することであり、さらに、該成形体の熱伝導率および水素吸収・放出速度を従来よりも高めることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的が、 $30\sim 40$ 体積%の水素吸蔵合金粉末と、該水素吸蔵合金粉末を取り囲んでいる $20\sim 30$ 体積%の炭素・黒鉛の海绵状多孔質体と、該海绵状多孔質体に生じる $30\sim 50$ 体積%の空隙とからなることを特徴とする水素吸蔵合金材料によって達成される。

【0009】この水素吸蔵合金材料に炭素・黒鉛繊維を $20\sim 30$ 体積%複合化することができ、繊維強化によって強度を高めることができる。

【0010】

【作用】本願発明に係る水素吸蔵合金材料は、その構造が図1に示すように、水素吸蔵合金粉末1を炭素・黒鉛層2が覆い、該炭素・黒鉛層2が多孔質であって全体として海绵(スポンジ)状であり、水素吸蔵合金粉末を海绵状の炭素・黒鉛3次元多孔質体に取り囲んでいる構造である。この多孔質体は弾性変形可能であり、水素の吸収・放出に伴う粉末の体積膨張・収縮を抑

制し、このことが体積膨張・収縮に起因して起こる粉末の崩壊現象(微粉化)を抑制・防止する。そして、炭素・黒鉛多孔質体2は空隙(気泡)3を有しかつ空隙は完全に独立しているのではなくて、どこかで連通(連続)しているため、水素ガスは該多孔質体2の空隙3を通して該水素吸蔵合金材料を容易に通過することができる。

【0011】水素吸蔵合金粉末は、従来より知られているFe-Ti系合金、Fe-Mn系合金、Zr-Ni系合金、Te-Zr系合金などの1200℃程度まで化学的に安定な合金を用い、公知の粉末製造工程(原料配合、溶解、鑄造、熱処理、粉碎)を経て平均粒径10~30μmにしたものである。水素吸蔵合金粉末が30体積%より少ないと、水素の吸収・放出効果がそれだけ小さくなり、不十分となり、一方、40体積%より多いと、合金どうしが接触している状態が増え、水素ガスの流れや熱伝導が悪くなり、温度変化を伴う水素の吸収・放出速度がおそくなる(即ち、応答性が悪くなる)。

【0012】炭素・黒鉛多孔質体は後述するように、石油ピッチの炭化・黒鉛化によって形成されるものであり、その海綿状形態を構成しかつ所定の空隙率を確保するのに20体積%を要し、30体積%を超えると、水素吸蔵合金粉末量および空隙率を下げるようになってしまう。炭素・黒鉛多孔質体を形成する際に、バインダーとして働きかつ高温で揮発する樹脂チップを用いて空隙(気泡)を形成しており、空隙率は全体の30~50体積%であるのが好ましい。空隙は熱伝導率、ガス透過速度に影響しており、空隙率の増加に伴い熱伝導率は低下し、逆にガス透過速度は速くなる。また、熱伝導率およびガス透過速度と水素吸収速度とは正の相関関係にある。これらのことから、水素吸収速度が最大になる空隙率を本発明者は実験から約40体積%であることを見出し、この±10体積%程度であれば適切である。空隙率が30体積%よりも低いと、ガス透過速度が遅くなり、一方、50体積%を超えると、熱伝導率が低くなる。

【0013】更に、空隙の形状は使用する樹脂チップの形状に依存するわけであり、平均直径が1~3μmで、長さが4~9μmの微細な円柱状チップを用いて生じた空隙が好ましい。チップ直径が1μm未満に対応する空隙では、空隙がそれぞれ独立しやすく、ガス透過速度が遅くなりやすくなる。一方、3μmよりも大きいものに対応する空隙では、水素吸収・放出繰返しによる水素吸蔵合金が微粉化するようになる。これは、連続した空隙が大きすぎて剛性が低くなり、水素吸収・放出による該合金の膨張・収縮を低減する働きがなくなったためと、考えられる。また、樹脂チップの長さに対応する空隙長さは、空隙のアスペクト比が2~6程度の場合に水素吸収速度が比較的高く、それ以外では低下し、チップ長さ4~9μmに対応する長さが好ましい。

【0014】

【実施例】以下、添付図面を参照して、本発明の実施態様例および比較例によって本発明を詳細に説明する。

実施例1本発明に係る水素吸蔵合金材料を図2に示した如く次のようにして製造した。

【0015】(ア)まず、平均粒径20~30μmのFe-Ti水素吸蔵合金粉末を用意した。そのためには、鉄(Fe)粉末とチタン(Ti)粉末とを重量比が1:1になるように秤量し、メノウ乳鉢中で混合し、この混合粉をアルゴンアーク溶解炉にて溶解・鑄造して、ボタンヘッド状のFe-Ti合金塊を製作した。この合金塊を真空加熱炉内で均一化熱処理を施し、それからミリング装置によって所定粒径に粉碎して粉体とした。

【0016】(イ)炭素・黒鉛多孔質体の原料である石油ピッチ(コールタールのような粘性流体)と、空隙を形作ることになる樹脂としてポリエステルチップ(平均直径:2μm、平均長さ:8μm)とを用意した。合金粉末、石油ピッチおよびポリエステルチップを体積比が3:4:3になるように秤量し、ナイロンボールミルによって混合・混粉した。ミル容器には直径10cm×長さ20cmのものを、ボールには直径4mmのものを使用し、1昼夜程度混合した。

【0017】(ウ)射出成形機の付属攪拌器に混合粉を投入し、200℃に加熱しながら攪拌した。そして、これを射出成形機によって所定形状の金型へ射出し、試料(成形品)を作成した。この試料は直径40mm×長さ40mmであった。

(エ)試料(成形品)を高温炉において、空気中で300℃に加熱し、2時間保持した。これにより、石油ピッチおよびポリエステルチップは熱分解すなわち酸化し、石油ピッチに含まれるニトリル基の重合と脂肪族炭素の酸化が起こり、この工程を安定化と呼ぶ。

【0018】(オ)続いて、高温炉内を窒素雰囲気置換し、400℃に昇温し、2時間保持し、さらに、1000℃に昇温し、2時間保持した。これにより、安定化されたポリエステルチップは分解して昇華除去され、空隙部を形成し、一方、安定化された石油チップは酸素、水素、窒素などの原子が分離離脱し、炭素が残留し、一部黒鉛化して、炭素・黒鉛多孔質体2(図1)を形成した。このような炭化処理によって、図1に示すような構造を有する水素吸蔵合金材料(空隙率:40

体積%)を製造した。

【0019】(力)この水素吸蔵合金材料をステンレス製水素貯蔵容器に挿入し、密閉した。そして、水素吸蔵合金に水素が容易に出入りし易くするために、10気圧での水素吸蔵と0.5気圧(減圧)での水素放出を10回繰り返した。この処理を活性化と呼ぶ。

比較例1として、上述の工程(ア)にて製造したFe-Ti水素吸蔵合金粉末を用いて、これに特開平1-96301号公報にて提案されたように気相堆積法によって炭素体を被覆したものを用意した。さらに、比較例2として、本発明あるいは気相堆積法のように被覆することをしないで、そのままのFe-Ti水素吸蔵合金粉末を用いた。それぞれの粉末を工程(力)での同じステンレス製水素貯蔵容器に同じ合金粉末量になるように装填した。

【0020】上述した工程で製造した本発明に係る炭素・黒鉛3次元多孔質体を有する水素吸蔵合金材料は、その熱伝導率が50~80W/mKであり、比較例2の場合の熱伝導率(10~30W/mK)よりも2.5~5倍も高くなった。本発明の水素吸蔵合金材料、比較例1および比較例2の水素吸蔵合金粉末についての水素吸収・放出速度をステンレス製水素貯蔵容器で、水素吸収時には温度を30℃とし、圧力を25気圧とし、また、水素放出時には温度を60℃とし、圧力を1気圧とし測定した。ステンレス製水素貯蔵容器の外部に水ジャケットを設けて、冷水または温水の供給することによって水素吸蔵合金を冷却・加熱した。その測定結果を、縦軸に水素吸収(放出)速度比をそして横軸に時間をした図3に示す。図3において、太線Aが本発明の水素吸蔵合金材料の場合であり、細線Bが比較例1の場合であり、破線Cが比較例2の場合である。図3から分かるように、本発明の水素吸蔵合金材料は水素の吸収・放出の速度が最も速い。この結果は熱伝導率の大きさの順と一致しており、熱伝導率の向上が水素の吸蔵・放出速度の改善の主要因と考えられる。

【0021】水素に含まれている不純物ガスの水素吸収速度への影響を調べるために、高純度の場合と、不純物(400ppm)含有の場合との水素吸収速度を上述の水素吸収時の条件にて、本発明の水素吸蔵合金材料および比較例2の未処理水素吸蔵合金粉末について測定した。その測定結果を図4に示す。実線Aが本発明の水素吸蔵合金材料の場合であり、破線Cが比較例2の場合である。図4から分かるように、不純物ガスが存在すると、水素吸収速度は遅くなるが、本発明の水素吸蔵合金材料は水素の吸収速度が比較例2よりも速い。これは、炭素・黒鉛多孔質体が不純物ガスのフィルターとして働き、水素吸蔵合金粉末の被毒を回避していると考えられる。

【0022】実施例2実施例1の場合と同じ水素吸蔵合金粉末、石油ピッチおよびポリエステルチップを用いて、水素吸蔵合金粉末の割合を30体積%一定とし、ポリエステルチップ(直径:2μm、長さ:8μm)および石油ピッチの量を変えることで、空隙率を10~60体積%の範囲で変動させて、実施例1での製造方法によって水素吸蔵合金材料を製造した。それぞれの水素吸蔵合金材料について水素吸収速度(30℃、25気圧のH₂ガス圧)、熱伝導率およびガス透過速度を測定し、その結果を図5に示す。なお、水素吸収速度は水素吸収開始時の速度であり、図3での水素吸収速度比の立ち上がり傾きに相当する。また、図5ではガス透過速度比として空隙率60体積%の場合のガス透過速度で規格化した値(R/Rav60:%)である。

【0023】図5から分かるように、空隙率が大きくなるにつれて、ガス透過速度は大きくなるが、熱伝導率は小さくなる。そして、水素吸収速度は40体積%近傍が最も高い、山型カーブを描くように変動する。総合的に見て、特に、水素吸収速度を考慮して、空隙率は30~50体積%が好ましい。

実施例3実施例1の場合と同じ水素吸蔵合金粉末および石油ピッチと形状を下記のように変えたポリエステルチップを用いて、水素吸蔵合金粉末、石油ピッチおよびポリエステルチップの割合を30体積%、30体積%および40体積%一定とし、実施例1での製造方法によって水素吸蔵合金材料を製造した。

【0024】ポリエステルチップの平均直径(μm)×長さ(μm):1×42×8(実施例1)3×124×16それぞれの水素吸蔵合金材料について、水素の吸収・放出を実施例1と同じように水素吸収時に30℃、25気圧とし、水素放出時に60℃、1気圧としてこれを100回繰り返して、初回および100回目の水素吸収速度を測定した。平均直径×長さが2μm×8μmの場合での水素吸収速度を100として、測定した値を水素吸収速度比として図6に示す結果が得られた。図6から明らかなように、100回の吸収放出繰返しで、水素吸収速度でポリエステルチップの平均直径(2μm)のときが最も速い。また、平均直径が3μmを越えると、水素の吸収放出繰返しによって合金粉末の微粉化が生じることがある。これは、空隙が大きすぎて、水素吸蔵合金の膨張・収縮を低減できなくなったためであろう。

【0025】さらに、得られた測定値を、空隙のアスペクト比(すなわち、ポリエステルチップのアスペクト比)を基準に整理すると、図7に示す結果が得られる。この場合には、チップ(直径: $2\mu\text{m}$ 、長さ: $8\mu\text{m}$ 、アスペクト比: 4)の時の水素吸収速度が最も速くて、これを100として、測定値を換算して示してある。アスペクト比を2~6とすれば、水素吸収速度は比較的高く、この範囲外では低下していることが分かる。

【0026】上述した実施例では、石油ピッチおよびポリエステルチップを使用しているが、石炭タールおよびプラスチックチップなどを用いることも可能である。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る水素吸蔵合金材料は、空隙を有する炭素・黒鉛多孔質体で個々の水素吸蔵合金粉末を囲って所定の形状をそなえており、微粉化を抑制し、熱伝導率を高めかつ水素吸収・放出速度をも高めることができる。さらに、水素吸蔵合金粉末の体積膨張・収縮歪み量は20%と大きいにもかかわらず、粉末の粒径が $10\sim 30\mu\text{m}$ と小さいので変形量は $2\sim 6\mu\text{m}$ と小さく、この変形を空隙を有する弾性体の海綿状多孔質体が吸収することになり、水素吸蔵合金材料(成形体)自体としての変形は極めて小さい。たとえ、水素吸蔵合金材料自体に変形が生じたとしても、収容容器との間に変形量相当の隙間を設けることによって、容器への応力負荷を回避することができる。そして、炭素・黒鉛は良電導体であって、直接に通電加熱が可能であり、水素放出時の加熱手段を簡素かできる。これらのことから、容器は単に水素を閉じ込める機能を有するだけで良く、そのための最小限の板厚で容器を作れば良いことになる。したがって、例えば、定置式水素貯蔵用容器の場合に、水素貯蔵量 50Nm^3 用の容器は数kg程度まで軽量化が可能となる。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素吸蔵合金材料の拡大断面図である。

【図2】本発明に係る水素吸蔵合金材料を製造する工程のフローチャートである。

【図3】水素吸収(放出)速度比を示すグラフである。

【図4】水素ガスの純度に対応した水素吸収速度比を示すグラフである。

【図5】水素吸蔵合金材料の空隙率と、水素吸収速度、熱伝導率およびガス透過速度比との関係を示すグラフである。

【図6】ポリエステルチップの平均直径と水素吸収速度比との関係を示すグラフである。

【図7】ポリエステルチップのアスペクト比と水素吸収速度比との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

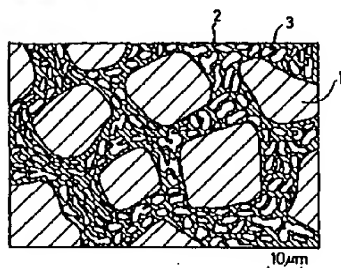
1…水素吸蔵合金粉末

2…炭素・黒鉛多孔質体(層)

3…空隙

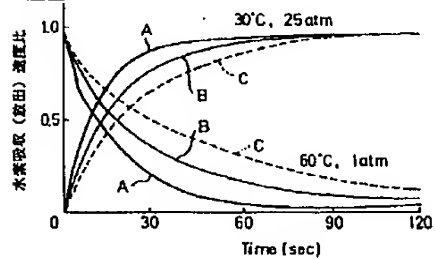
図面

【図1】

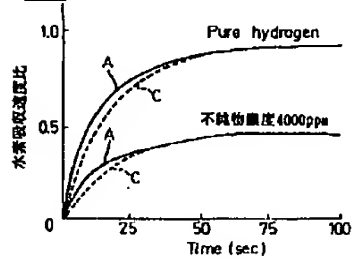


- 1…水素吸蔵合金粉末
2…炭素・炭素多孔質体（層）
3…空隙

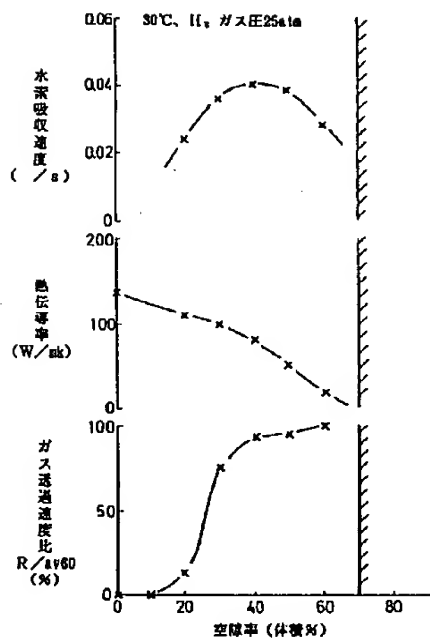
【図3】



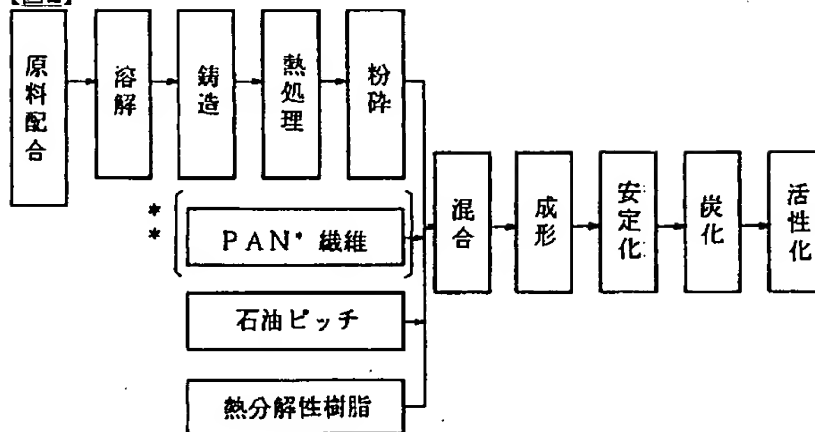
【図4】



【図5】



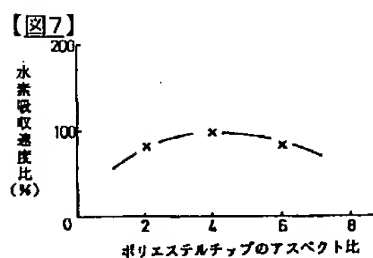
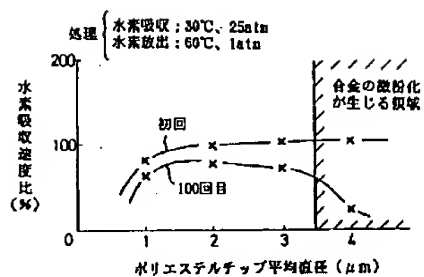
【図2】



* PAN ; ポリアクリロニトリル

** 繊維強化時に添加

【図6】



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-250135

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月7日

C 22 C 14/00
C 01 B 3/00
C 22 C 27/02
27/06

101

6411-4K
6750-4G
6411-4K
6411-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 水素吸蔵合金

⑯ 特 願 昭60-87604

⑰ 出 願 昭60(1985)4月25日

⑱ 発 明 者 大 角 泰 章 厚木市飯山2116-21
⑱ 発 明 者 江 波 戸 和 男 横浜市緑区もえぎ野10-63
⑱ 発 明 者 田 村 敬 二 川崎市川崎区出来野1-9 出来野アパート103号
⑱ 発 明 者 吉 田 裕 志 市川市二俣678-22-103
⑲ 出 願 人 日本冶金工業株式会社 東京都中央区京橋一丁目15番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 村田 政治 外1名

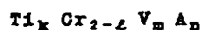
明 細 書

1. 発明の名称

水素吸蔵合金

2. 特許請求の範囲

- 1 原子数組成比が下記の示性式で示される水素吸蔵合金。



但し、式中

A はコバルト、銅、ニオブ、希土類元素、
ジルコニウムのなかから選ばれるいずれか少
くとも1種の元素であり、 $0.8 \leq x \leq 1.4$,
 $0 < x < 2$, $0 < m < 2$, $0 < n \leq 0.2$,
 $2.0 \leq 2 - x + m + n \leq 2.2$ である。

- 2 $x = m + n$, $m \geq n$ である特許請求の範囲第1項記載の合金。

- 3 $x = m$, $m \geq n$ である特許請求の範囲第1項記載の合金。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水素吸蔵用合金に関し、特に産業プラントからの排熱として十分存在し得る利用温度範囲100～250℃、水素圧力1～30気圧で金属水素化物を形成し、その水素の吸蔵圧と放出圧の差、即ちヒステリシスの極めて小さい有用なる水素吸蔵合金に関するものである。

(従来の技術)

水素は原料が水で資源的な制約がないこと、クリーンであること、輸送・貯蔵が可能であること、自然の循環を乱さないことから化石燃料に代る新しいエネルギー源として注目されている。

しかし、水素は常温において気体であり、かつ液化温度が極めて低いので、これを貯蔵する技術の開発が従来大きな課題になつている。上記課題を解決する一つの方法として水素を金属水素化物の形で貯蔵する方法が注目されている。この方法は、150気圧の市販水素ボンベの2割以下の容積、あるいは液体水素の8割以下の容積で同重量の水素を貯蔵することができるため、容器がコンパクトとなり、安全性や取扱ひ易さの点で極めて便利

ている。

さて、水素を金属水素化物の形で吸蔵し、次に放出するに適した材料が水素吸蔵合金であり、かかる合金の水素吸蔵・放出の可逆反応に伴う反応熱の発生または吸収を利用して蓄熱装置、ヒートポンプ、熱エネルギー-機械エネルギー変換装置などの広範な応用システムの開発が期待されている。

かかる水素吸蔵材料として要求される性質としては、

- 1) 安価であり、資源的に豊富であること。
- 2) 活性化が容易で、水素吸蔵量が大きいこと。
- 3) 使用温度において好適な水素吸蔵・放出平衡圧を具有し、吸蔵圧と放出圧との差であるヒステリシスが小さいこと。
- 4) 水素吸蔵・放出反応が可逆的であり、その速度が大きいこと。

などが挙げられる。

ところで、従来の金属または水素吸蔵合金の中で高温領域で利用され、水素吸蔵量が多いことで

きいという問題がいぜんとして残されていた。

(問題を解決するための手続)

本発明は、前記合金の有する特性をさらに向上させ、合金の利用温度範囲 100 ~ 250 °C で、水素圧力 1 ~ 3.0 気圧で金属水素化物を形成し、その水素吸蔵圧と放出圧との差であるヒステリシスを小さくした合金を提供することを目的とするものであり、特許請求の範囲記載の合金を提供することによつて前記目的を達成することができる。すなわち本発明合金は、示性式が $Ti_xCr_{2-y}V_zA_n$ で示されることを特徴とする水素吸蔵用合金であり、式中 A はコバルト、銅、ニオブ、希土類元素、ジルコニウムのなかから選ばれるいずれか少なくとも 1 種の元素を示し、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $0 < n \leq 0.2$ であり、 $2.0 \leq 2 - y + z + n \leq 2.2$ なる関係を満足するものである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、前記特公昭 59-38293 号記載の合金 $Ti_xCr_{2-y}V_z$ 中の Ti, Cr, V のうちいずれか 1 部を前述の A なる金属で置換するかもしれない

知られているものとしては、マグネシウム系合金がある。また特公昭 59-38293 号により、高温領域で利用できる新規なチタン系水素吸蔵合金が提案されている。前記特公昭 59-38293 号記載の合金は、一般式が $Ti_xCr_{2-y}V_z$ で示されるチタン-クロム-バナジウム系水素吸蔵用合金であり、式中 x, y はそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.4$ および $0 < y < 2$ である。この合金は水素吸蔵・放出の温度範囲 100 ~ 250 °C で、水素圧力 1 ~ 4.0 気圧で金属水素化物を形成し、水素吸蔵量が比較的大きいという特性を有する合金である。

(発明が解決しようとする問題点)

前記マグネシウム系合金としてマグネシウム-ニッケル系合金、マグネシウム-銅系合金が知られており、これらの合金は焼結しやすく、このため反応速度の低下が見られるなどの欠点があり、実用上大きな問題が懸つていた。また前記特公昭 59-38293 号記載の合金は熱貯蔵用として利用する水素吸蔵用合金の最も重要な特性である吸蔵圧と放出圧との差、即ちヒステリシスが極めて大

合金全体に微量添加させて水素吸蔵用合金の特性変化の推移を研究したところ、全く予期に反して水素吸蔵圧と放出圧との差であるヒステリシスを大幅に減少することを新規に知見して本発明を完成した。

次に本発明合金において、成分組成を限定する理由を説明する。

本発明合金において、x が 1.4 より大きいと熱力学的に不均化が生じやすく、高温にならないと解離しない TiH_2 が生成するため、吸蔵水素の放出が困難となり、高温にするか、もしくは減圧あるいは真空下での加熱によらなければ円滑な水素放出が達成できなくなり、x が 0.8 より小さいと活性化が極めて困難となるので、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ の範囲内にする必要がある。また y および z がそれぞれ 2 以上のときは吸蔵した水素が殆んど放出されなくなるので、それぞれ $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ にする必要がある。n が 0.2 より大きいと水素吸蔵量が減少し、さらに水素吸蔵・放出曲線におけるプラトー域が 2 段状になつたり、ヒステリ

シスが大きくなる傾向が現われるので $0 < n \leq 0.2$ にする必要がある。

次に $2.0 \leq 2 - \ell + m + n \leq 2.2$ の範囲内にする必要のある理由を説明する。

前記 $(2 - \ell + m + n)$ が 2.0 未満のときには吸蔵された水素の放出が困難となり、高温にするかもしくは減圧あるいは真空下での加熱によらなければ円滑な水素の放出が達成できなくなり、一方 $(2 - \ell + m + n)$ が 2.2 より大きいと、活性化が極めて困難になるので $2.0 \leq 2 - \ell + m + n \leq 2.2$ にする必要がある。

本発明合金において、 $\ell = m + n$ かつ $m \geq n$ のときには、前記特公開 59-38293 号記載の合金である $Ti_xCr_{2-y}V_y$ の Cr 及び/又は V の一部が A なる金属によつて置換され、かつ V の原子数に A の原子数が等しいか、もしくは少ない場合の合金であり、以下の実施例中第 1 表試料 No. 4, 第 2 表試料 No. 10 に示すようにヒステリシスが小さくなる。

また本発明合金において、 $\ell = m$, $m \geq n$, 0

気圧であり、ヒステリシスは約 1.8 気圧もある。ヒステリシスが大ききことは、水素吸蔵・放出操作をするために、水素吸蔵用合金もしくは金属水素化合物をより大きな温度差で加熱、冷却するか、あるいは大きな圧力差で水素を加圧、減圧しなければならず、水素貯蔵能力、水素化反応熱を有効に利用することができない。

前記 A なる金属の存在により、本発明合金の 140℃ における水素吸蔵圧と放出圧の差、即ちヒステリシスは、例えば A が置換型の $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.77}Zr_{0.03}$ では約 5.5 気圧、A が添加型の $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}Zr_{0.03}$ では約 6 気圧であり、ジルコニウムが置換ないし添加されていない従来の合金に比べてヒステリシスが約 1/3 以下に減少した。

本発明の $Ti_xCr_{2-y}V_y$ に A なる金属を置換および/または添加した合金は、 $Ti_xCr_{2-y}V_y$ に比べて、水素放出圧は殆んど変化することなく、水素吸蔵圧のみを低減してヒステリシスを小さくするため特に有益である。金属 A の動きの詳細は明確ではないが、金属 A の量が多くなると合金の水素吸蔵

$< n \leq 0.2$ のときには、 $2.0 < 2 - \ell + m + n \leq 2.2$ すなわち $2.0 < 2 + n \leq 2.2$ となり、以下の実施例の第 1 表の試料 No. 1~3, 第 2 表の試料 No. 6~9 に示すようにヒステリシスが小さくなる。

ところで、本発明合金において、A なる金属が $Ti_xCr_{2-y}V_y$ 合金の Cr 及び/又は V の一部と置換する場合はバナジウムと同様にチタンおよびクロムと $TiCr_2$ 型の六方晶を形成する金属化合物となる。また、前記 A なる金属が $Ti_xCr_{2-y}V_y$ 合金に添加される場合は、その構造は不明であるが、添加量が少量の場合は、基本的に $TiCr_2$ 型の金属化合物である。上記 2 つの典型的な例のほか、前記 A なる金属が $Ti_xCr_{2-y}V_y$ の一部と置換している場合と、この合金に添加されている場合の両方に跨る範囲も当然に存在する。

ところで、前記特公開 59-38293 号記載の $Ti_xCr_{2-y}V_y$ で示される合金では水素吸蔵圧と放出圧の差、即ちヒステリシスが著しく大きくなる。例えば、 $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$ の組成の合金では、水素吸蔵圧が 150℃ で約 2.2 気圧、水素放出圧が約 4

気圧であり、ヒステリシスは約 1.8 気圧もある。ヒステリシスが大ききことは、水素吸蔵・放出操作をするために、水素吸蔵用合金もしくは金属水素化合物をより大きな温度差で加熱、冷却するか、あるいは大きな圧力差で水素を加圧、減圧しなければならず、水素貯蔵能力、水素化反応熱を有効に利用することができない。

次に本発明合金の製造方法を述べる。

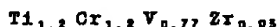
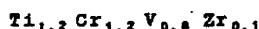
本発明合金を製造するには従来知られているチタン多元系水素吸蔵合金の製造方法によることができるが、アーク溶融法によることが最も好適である。次にアーク溶融法による本発明合金の製造方法を述べると、Ti, Cr, V および金属 A の元素をそれぞれ秤量して混合した後、任意の形状にプレス成形し、この成形体をアーク溶融炉に投入して不活性雰囲気下で加熱溶融し、炉内で凝固させて室温まで冷却した後炉外に取出す。この取出した合金を均質にするためこの合金を真空にすることのできる容器内に投入し 10^{-2} Torr 以下の高真空雰囲気中で 1000~1100℃, 8 時間以上炉中に保持した後、真空容器を炉外に取出し放冷す

るか、または真空容器を水中に投入して冷却する。その後合金の表面積を拡大して水素吸蔵能力を高めるため、破砕して粒状にする。

次に本発明を実施例について説明する。

実施例 1.

市販の Ti, Cr, V, Zr を適量秤取し、これを高真空アーク溶融炉の銅製ルツボ内に装入し、炉内を 99.99% Ar 雰囲気とした後約 2000℃ に加熱溶融して約 40g の下記の原子数組成のボタン状合金塊 4 塊をそれぞれ製造した。



各ボタン状試料をそれぞれ石英管内に装入し、ロータリーポンプを用いて 10^{-2} Torr の真空下で加熱炉内で 1100℃、8 時間保持した後、試料を常温の水中に投入して急冷する均質熱処理を施した。その後 -100 メツシュに粉碎して、水素の吸蔵・放出特性を調べた。

を運転し、バルブ 14, 22 を開いてリザーバー 16 と反応器 10 内を真空にした後バルブ 14, 22 を閉じる。バルブ 18 を開いてリザーバー 16 に数気圧の水素を導入し、バルブ 18 を閉じ、その圧力 P_{t1} と雰囲気温度 T_1 を測定する。次いでバルブ 14 を開き、リザーバー内の水素を反応器 10 へ導入し、試料が水素を吸蔵して平衡圧になつたときの圧力 P_{e1} を測定する。バルブ 14 を閉じバルブ 18 を開いてリザーバー 16 内の水素圧を数気圧増加させ、バルブ 18 を閉じその圧力 P_{t2} と雰囲気温度 T_2 を測定する。バルブ 14 を開いて反応器 10 に新たな水素を導入し、試料がさらに水素を吸蔵して平衡圧になつたときの圧力 P_{e2} を測定する。この操作を P_{tn} (n は繰り返し回数) がおよそ 4.0 気圧になるまで繰り返す。 n 回目の水素吸蔵量は次の要領で算出される。

圧力 P 、体積 V 、水素ガスの絶対温度 T 、水素ガスのモル数 M 、気体定数 R 、理想気体から実在水素ガスへの補正係数 Z (圧力、温度の関数) とすると、

合金の活性化ならびに水素の吸蔵・放出量の測定方法を第 1 図に示す原理図について説明する。

ステンレス製水素吸蔵・放出反応器 10 には、前記粉碎した 15 gr の水素吸蔵合金試料 12 が収納されており、前記反応器 10 はバルブ 14 を経てリザーバー 16 に連結されている。リザーバー 16 はバルブ 18 を経て水素ボンベ 20 に、またバルブ 22 を経てロータリー式真空ポンプ 24 に連結されている。バルブ 14 とリザーバー 16 との間に圧力変換器 26、デジタル圧力指示計 28 が配設されている。

反応器 10 を真空ポンプ 24 に接続して 10^{-2} Torr の真空下 140℃ で脱気した。次に反応器 10 を常温水で冷却しながら純度 99.999%, 圧力 30 気圧の水素を器内に導入して水素の吸蔵を開始させた。水素の吸蔵が略完了した後、再び 140℃ で真空脱気した後常温水で冷却しながら、水素加圧する操作を活性化が完了するまで繰り返した。

次に水素吸蔵・放出量を以下の如く測定した。

反応器 10 を 140℃ に保持した後真空ポンプ 24

$$PV = MZRT \quad \text{..... (1)}$$

の関係がある。これを利用して n 回目のリザーバーの水素圧 P_{tn} 、 P_{en} と反応器の水素圧 $P_{e(n-1)}$ 、 P_{en} およびそれぞれの測定時の雰囲気温度 T_n 、 T_{n+1} 、反応器の温度 T_r (413°K) から n 回目の吸蔵水素量を求めることができる。

リザーバー 16 に P_{tn} の圧力を導入した状態で反応器 10 (内部空間容積 V_1) とリザーバー 16 (内容積 V_2) の中にある水素ガス M_n モルは式 (2) とする。

$$M_n = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{P_{e(n-1)} \cdot V_1}{Z(P_{e(n-1)}, T_r) \cdot T_r} + \frac{P_{tn} \cdot V_2}{Z(P_{tn}, T_n) \cdot T_n} \right) \quad \text{..... (2)}$$

次にバルブ 14 を開き、合金試料 12 が新たに水素 ΔM_n モル (H_2 分子換算) 吸蔵して平衡圧 P_{en} に達したとき、上記 M_n モルの水素量は反応器 10 とリザーバー 16 の中で次の通りに存在している。

$$M_n = \frac{P_{en}}{R} \cdot \left(\frac{V_1}{Z(P_{en}, T_r) \cdot T_r} + \frac{V_2}{Z(P_{en}, T_{(n+1)}) \cdot T_{(n+1)}} \right) + \Delta M_n \quad \text{..... (3)}$$

従つて、 n 回目合金試料 12 に吸蔵された水素量 ΔM_n モルは式(2)、(3)を等しいとみて次の通り計算される。

$$\Delta M_n = \frac{1}{R} \left\{ \left(\frac{P_{tn}}{Z(P_{tn}, T_n) \cdot T_n} - \frac{P_{en}}{Z(P_{en}, T_{(n+1)}) \cdot T_{(n+1)}} \right) \cdot V_2 - \left(\frac{P_{en}}{Z(P_{en}, T_r)} - \frac{P_{o(n-1)}}{Z(P_{o(n-1)}, T_r)} \right) \cdot \frac{V_1}{T_r} \right\} \dots (4)$$

式(4)を用いて各回の水素吸蔵量を算出し、水素平衡圧と合金の水素吸蔵量との関係を得ることができる。水素放出量の測定はリザーバー 16 と反応器 10 がほぼ 40 気圧の水素平衡圧になつた時から開始する。バルブ 14 を閉じ、バルブ 22 を開き、リザーバー 16 内の水素圧を数気圧減圧してバルブ 22 を閉じる。圧力と雰囲気温度を測定する。次いでバルブ 14 を開き反応器 10 内の水素をリザーバー 16 に導入し、合金試料に吸蔵された水素を一部放出させ、平衡になつた圧力を測定する。この操作を反応器 10 が真空になるまで繰り返す。水素放出量の算出は上記吸蔵の場合の算出方法に準ずる。水素放出における水素平衡圧

と合金の水素放出量との関係を得ることができる。

このようにして等温における平衡水素圧力-組成の関係を求めて、その結果を第 1 表に示す。同表中試料 № 5 は公知組成材料(特公昭 59-38293 号記載の合金)であり、この試料に対応する本発明合金は № 1, 2, 3, 4 である。また、1 例として試料 № 1 の平衡水素圧-組成等温線を第 2 図に示す。点線で示したのは、 $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$ の組成を有する比較材の合金の平衡水素圧-組成等温線である。第 1 表および第 2 図から明らかなように、本発明合金は比較材に比べてヒステリシスが大幅に改善されている。又比較材に比べて、水素放出圧は殆んど変化なく、水素吸蔵圧が低減している。比較材の圧力特性から大きくずれることがないから、金属水素化物反応装置の設計に有利である。尚、比較材では活性化にはより高圧の水素加压が必要である。

実施例 2

市販の Ti , Cr , V , Co , Cu , La , Nb を適量秤取し、実施例 1 と同じ方法で下記の原子数組成の合金を溶融した。



このようにして得られたボタン状試料をロータリーポンプにより 10^{-2} Torr の真空下で $1100^\circ C$, 8 時間保持後、常温の水中に投入して急冷する。均質熱処理を施し、次いで $-100^\circ C$ に粉砕して活性化処理を行つた。次に $140^\circ C$ における水素吸蔵・放出量を実施例 1 と同じ方法で測定し等温における平衡水素圧-組成の関係を求めた。これらの結果を第 2 表に示す。同表中の試料 № 1.1 は公知組成材料(特公昭 59-38293 号記載の合金)であり、この試料に対応する本発明合金は № 6, 7, 8, 9, 10 である。また、1 例として試料 №

表 1

試料	合金組成 (原子数比)	水素吸蔵量 (重量%)	水素吸蔵圧 P_a		水素解離圧 P_d		ヒステリシス 指数
			温度 $^\circ C$	気圧	温度 $^\circ C$	気圧	
1	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}Zr_{0.05}$	1.7	140	9.0	140	3.0	1.10
2	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}Zr_{0.05}$	1.7	140	5.2	140	1.9	0.99
3	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}Zr_{0.1}$	1.5	140	3.6	140	1.6	0.80
4	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.77}Zr_{0.05}$	1.7	140	9.0	140	3.5	0.94
5	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$	2.2	150	22.0	150	4.2	1.64
	本発明合金						
	比較材						

8の平衡水素圧-組成等温線を第3図に示す。点線で示したのは、 $Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$ の組成を有する比較材の合金の平衡水素圧-組成等温線である。第2表および第3図から明らかなように、本発明合金は比較材に比べてヒステリシスが大幅に改善されている。又比較材に比べて、水素放出圧は殆んど変化なく、水素吸蔵圧が低減しているため、比較材の圧力特性から大きくずれることがないから、金属水素化物反応装置の設計に有利である。尚、比較材では、活性化にはより高圧の水素加圧が必要である。

表 2

試料 No	合 金 組 成 (原子数比)	水素吸蔵量 (重量%)	水素吸蔵圧 P_a		水素放出圧 P_d		ヒステリシス 指数 $\ln P_a/P_d$
			温度 ℃	気圧	温度 ℃	気圧	
6	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}Co_{0.05}$	1.6	140	15.0	140	6.0	0.92
7	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}Cu_{0.05}$	1.7	140	13.0	140	5.0	0.95
8	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}La_{0.05}$	2.0	140	10.0	140	3.0	1.19
9	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}Nb_{0.05}$	1.8	140	13.0	140	3.6	1.28
10	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}La_{0.05}$	2.0	140	10.0	140	3.5	1.03
11	$Ti_{1.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$	2.2	150	22.0	150	4.2	1.64
本 発 明 合 金							比較材

(本発明の効果)

本発明合金は上述の諸特性を有することから、本発明合金を使用することにより下記の如き効果を挙げることができる。

① 平衡水素圧は、100～250℃の温度範囲内で、1～30気圧の範囲にあるので取り扱い易く、産業プラントからの工業排熱を利用することができる。

② 水素の吸蔵圧と放出圧の差、即ちヒステリシスが従来合金に比べ小さいので、水素吸蔵能力や水素化反応熱を有効に利用することができる。

③ 活性化は140℃以下の真空脱気、30気圧以下の水素加圧により容易に行うことができ、従来合金に比べ活性化の温度、水素圧を低減することができる。

④ 水素の吸蔵・放出速度は大きく、従来合金と同等である。

⑤ 水素の吸蔵・放出を何回繰り返しても合金自体の劣化は実質的に認められない。

⑥ 酸素、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不

純ガスによる影響は少ない。

本発明合金は、以上の通り水素吸蔵材料として要求される諸性能を殆んど具備しており、特に平衡水素圧のヒステリシス、活性化の温度、水素圧は、従来の水素吸蔵合金に比べ大幅に改善されている。本発明合金は、活性化が極めて容易で大量の水素を密度高く吸蔵し得、且つヒステリシスが小さく、水素の吸蔵・放出反応が100～250℃の温度範囲、水素圧力1～30気圧で完全に可逆的に行なわれるなど、水素吸蔵用合金として数々の優れた特長を有している。従つて、本発明合金は、水素貯蔵材料としての用途、水素吸蔵・放出反応に伴う反応熱を利用する排熱、地熱などの熱貯蔵システムや熱を機械エネルギーに変換して利用するコンプレッサーなどのエネルギー変換システム応用分野への用途などに卓越した効果を発揮する。

4. 図面の簡単な説明

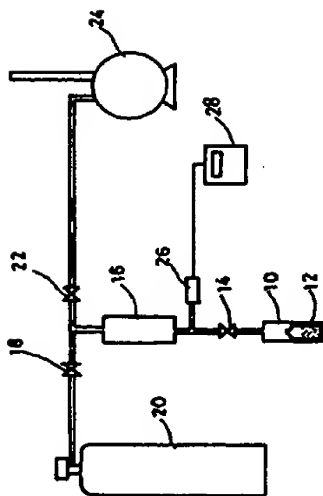
第1図は本発明合金の活性化並びに水素の吸蔵・放出量の測定方法の説明図、第2図は本発明合金1の合金と比較材の合金の平衡水素圧-組成等温

線図、第3図は本発明合金2の合金と比較材の合金の平衡水素圧-組成等温線図である。

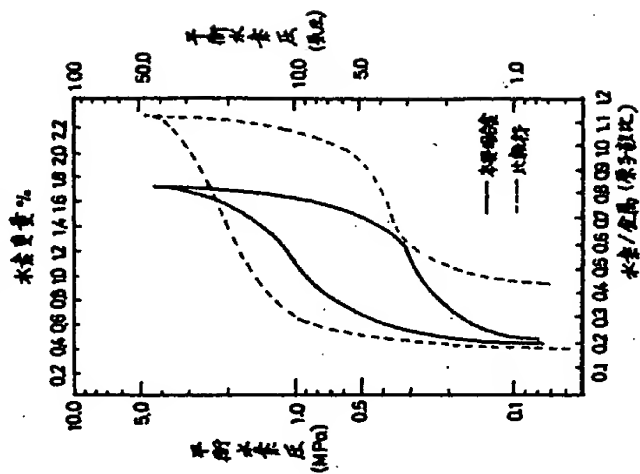
10…反応器、12…水素吸蔵用合金試料、14…バルブ、16…リザーバー、18…バルブ、20…水素ポンプ、22…バルブ、24…ロータリー真空ポンプ、26…圧力変換器、28…デジタル圧力指示計。

特許出願人 日本冶金工業株式会社
代理人 弁理士 村田 政 治
同 弁理士 栗 野 拓 也

第1図



第2図



第 3 図

